

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-92445

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/04	LDU			
C 0 8 K 3/22	K F V			
5/03	K F W			
5/06	K F X			
// (C 0 8 L 25/04				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-228585

(22) 出願日 平成6年(1994)9月21日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 岩田 敬子

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 藤田 智之

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃性スチレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 特定のハロゲン系難燃剤の添加量を減少させ、優れた難燃性を有すると同時に、耐熱性、耐衝撃性および流動性のバランスに優れたスチレン系樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) スチレン系樹脂100重量部、(B) ハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体2~18重量部、(C) ポリハロゲン化ジフェニルアルカンを2~18重量部、(D) 三酸化アンチモン1~10重量部および(E) ポリテトラフルオロエチレン0.01~0.6部からなり、かつ(B)+(C)が12~21重量部であることを特徴とする難燃性スチレン系樹脂組成物。

1

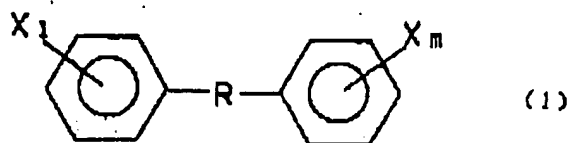
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) スチレン系樹脂100重量部、
(B) 重量平均分子量500～10000のハロゲン含有芳香族ジエーテル誘導体2～18重量部、
(C) 下記(1)式で示されるポリハロゲン化ジフェニルアルカンを2～16重量部、(D) 三酸化アンチモン*

+1～10重量部、及び(E) ポリテトラフルオロエチレン0.01～0.5重量部からなり、かつ(B)+(C)が12～21重量部であることを特徴とする難燃性スチレン系樹脂組成物。

【化1】



【式中、Xは臭素原子または塩素原子を示し、1およびmは0～5の整数（但し、1とmが共に0になることはない。）を示し、RはC、H₂、(n=1～10)を示す。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スチレン系樹脂組成物に関し、詳しくは難燃性に優れると共に、耐熱性、耐衝撃性、流動性のバランスに優れたスチレン系樹脂組成物

【0002】

【従来の技術】 スチレン系樹脂は、その優れた成形加工性、機械特性、電気特性のゆえに、多方面にわたり使用されている。しかし易燃性であるため、OA機器、家電製品のハウジングおよび電気、電子関係の部品等に用いられる際には、樹脂の難燃化が必要になる。この難燃性に関してはUL規格等により規制され、近年種々の難燃化の手段が検討されている。その中でも家電製品のハウジング分野では、上記の難燃化規制及び耐熱性、耐衝撃性、流動性が求められ、これら全ての要求性能を満たすバランスのとれたスチレン系樹脂が求められている。

【0003】 一般に、スチレン系樹脂の難燃化としてはデカブromジフェニルオキサイドなどの高融点型ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンを併用して使用することが特開昭58-187450号公報に示されている。しかしながら、この難燃剤の欠点として流動性の低下、成形品の耐光性の劣化という問題があった。さらに、近年この難燃剤のある条件時に発生するガスの毒性が環境問題として取り上げられている。

【0004】 また、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂と三酸化アンチモンを併用して使用することが特開昭69-72749号公報に示されている。しかしながら、この難燃剤は、ハロゲン含有率が低いため目的とする難燃性を得るためには相当量の難燃剤量が必要になり、そのため耐衝撃性、耐熱性が著しく低下するうえ、コスト的にも問題があった。

【0005】 また、ポリハロゲン化ジフェニルアルカンをスチレン系樹脂に用いて難燃化すると、目的とする難

燃性を得るためには非溶融系の固体を多量に樹脂に添加することになり、衝撃強度、流動性が低下するという問題があった。また、ポリハロゲン化ジフェニルアルカンと臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を併用して使用することが特開平6-73268号公報に示されているが、ポリハロゲン化ジフェニルアルカンを添加することによる流動性の低下や、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を添加することによる衝撃性の低下といった問題があり、バランスをとることが非常に困難であった。

【0006】 一方、ハロゲン含有物とポリテトラフルオロエチレンの樹脂への添加については多くの研究がなされており、たとえば、特開昭59-36667号公報、特開昭60-13844号公報、特開昭62-68829号公報、特開昭64-3900号公報、特開平2-32164号公報、特開平5-27531号公報等があるがいずれも、基本となる樹脂はポリカーボネートオリゴマー系とアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系の併用系あるいは変性ポリフェニレンエーテル系であり、かつポリテトラフルオロエチレンの添加は、それらの樹脂の持つ溶融滴下性を減少させる目的である。また、ポリスチレン系については特開昭60-44241号公報に記載はあるが、添加するハロゲン化合物の種類により、その効果が大きく異なるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、難燃性に優れると共に、耐熱性、耐衝撃性、流動性のバランスに優れたスチレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、スチレン系樹脂に特定の2種のハロゲン系難燃剤、難燃助剤及び少量のポリテトラフルオロエチレンを組み合わせることで、特定のハロゲン系難燃剤の添加量を減少させ、目的を達成することを見いだし、本発明を完成するに至ったものである。

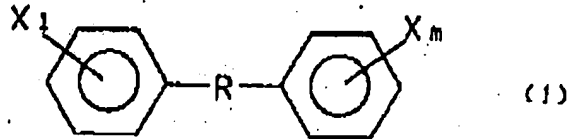
【0009】 すなわち、本発明は、(A) スチレン系樹脂100重量部、(B) 重量平均分子量500～100

00のハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体2
~18重量部、(C)下記(1)式で示されるポリハロ
ゲン化ジフェニルアルカンを2~18重量部、(D)三
酸化アンチモン1~10重量部、及び(E)ポリテトラ
フルオロエチレン0.01~0.5部からなり、(B)*

*+(C)が12~21重量部であることを特徴とする難
燃性スチレン系樹脂組成物を提供するものである。

{0010}

{化2}



{0011} [式中、Xは臭素原子または塩素原子を示し、1およびmは0~5の整数(但し、1とmが共に0になることはない。)を示し、RはC_nH_{2n}(n=1~10)を示す。] 以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いるスチレン系樹脂(A)とは、ビニル芳香族重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、一般的にはゴム状重合体をビニル芳香族単量体(および不活性溶媒を加えた液)に溶解し、攪拌下、塊状重合、塊状懸濁重合または溶液重合を行い、ゴム状重合体を析出し、粒子化することにより得られるが、重合法に限定されるものではない。

{0012} 上記のビニル芳香族単量体としては、スチレンのほか、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン等の枝アルキル置換スチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレン等のα-アルキル置換スチレン等を挙げることができるが、代表的な物はスチレンである。これらはその2種以上を併用しても良い。

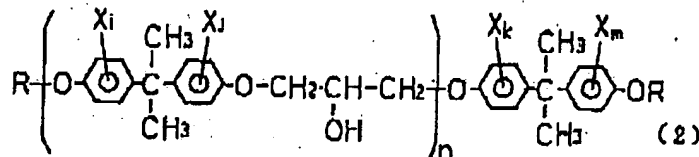
{0013} また、前記ゴム状重合体としては、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体、ポリイソプ

※レン、ブタジエン・イソブレン共重合体、天然ゴム、エチレン・プロピレン共重合体を挙げることができるが、一般的には、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体が好ましい。本発明の樹脂組成物を構成するゴム変性ビニル芳香族樹脂のマトリックス部分の重量平均分子量は、強度の関係から15×10⁴以上の範囲に調整されるのが通例であり、これを下回ると強度が急激に低下する。

{0014} 上記ゴム変性ビニル芳香族樹脂のゴム状重合体含量について特に制約はないが、一般的には4~15重量%、より好ましくは8~12重量%である。更に上記ゴム変性ビニル芳香族樹脂中のゴム粒子の平均粒子径は、0.5~8.0μmの範囲に制御される。また、前記スチレン系樹脂のゲル含量(トルエン不溶分)は、常法の15~40重量%に調整されるが、より好ましくは20~35重量%である。次に本発明で用いるハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体は一般的に下記(2)式で表される。

{0015}

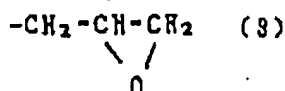
{化3}



{0016} [式中、Rは水素原子、下記(3)式または下記(4)式で表され、Xは、臭素または塩素原子、i、j、k、mは1~4の整数、nは0~90の整数を示す。]

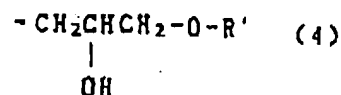
{0017}

{化4}



{0018}

{化5}



{0019} [R'はフェニル基を示す(低級アルキル基、臭素および/または塩素原子で置換されていてもよい)。] 具体例としては、含ハロゲンビスフェノールAと含ハロゲンビスフェノールA類エポキシ樹脂の反応生成物、含ハロゲンビスフェノールAとエピクロロヒドリンを常法に従って反応せしめることによって得られたものであり、含ハロゲンビスフェノールAと含ハロゲンビスフェノールA類エポキシ樹脂の反応比率を変化させることにより、末端をOH基にすること、エポキシ基にすること、または一方をOH基、他方をエポキシ基にする

5

ことも可能であり、このようにして得られる反応生成物はいずれも好適な難燃樹脂組成を与える。さらに末端エポキシ基にトリプロモフェノール、ペンタプロモフェノールあるいはトリクロロフェノールを反応させることによって得られるエーテル誘導体も、本発明の目的に達する難燃剤となる。

【0020】含ハロゲンビスフェノールAの具体例としては、テトラプロモビスフェノールA、ジクロロビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、ジプロモビスフェノールA等がある。また、含ハロゲンビスフェノールA類エポキシ樹脂の具体例としてはテトラプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル、テトラクロロビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ジクロロビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ジプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル等がある。

【0021】特に好ましくはテトラプロモビスフェノールAとテトラプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテルとの反応生成物、およびテトラプロモビスフェノールAとエピクロロヒドリンを反応して得られるエーテル誘導体である。本発明における前記(2)式で表される難燃剤(B)の分子量は、重量平均分子量にして500~10000であることが必要である。重量平均分子量が600より低いと、成形品の耐熱性および成形時の熱安定性が劣り、また、充分な難燃性を付与することが出来ない。また、重量平均分子量が10000より高い場合は、樹脂との相溶性が低下し、耐衝撃性が著しく低下する。

【0022】次に本発明におけるポリハロゲン化ジフェニルアルカン(C)は前記(1)式で表される。ハロゲン置換のフェニル基の具体例としては、ジプロモフェニル、トリプロモフェニル、テトラプロモフェニル、ペンタプロモフェニル、ジクロロフェニル、トリクロロフェニル、テトラクロロフェニル、ペンタクロロフェニル等がある。難燃剤(C)の製法は特に限定されるものではないが、例えば特開平2-42031号公報あるいは特開平6-73268号公報に記載されている方法で製造したものを用いてもよい。また、本発明に用いるポリハロゲン化ジフェニルアルカン(C)としては市販のものを充当することも可能であり、例えば、米国のアルバマール社製の臭素化ジフェニルエタン(商品名 Saytex 8010)が挙げられる。

【0023】更に、本発明の(D)成分である三酸化アンチモンは、難燃助剤として作用する物である。スチレン系樹脂(A)100重量部に対するこれらの配合割合は、ハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体(B)が2~18重量部と、ポリハロゲン化ジフェニルアルカン(C)2~16重量部と、三酸化アンチモン(D)が1~10重量部と、ポリテトラフルオロエチレン(E)が0.01~0.5重量部であり、また(B) + (C)が12~21重量部である。好ましくはハロゲ

6

ン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体が2~18重量部、ポリハロゲン化ジフェニルアルカンが5~13重量部、三酸化アンチモンが3~7重量部、ポリテトラフルオロエチレンが0.05~0.1重量部、(B) + (C)が15~19重量部である。

【0024】本発明の難燃樹脂組成物の製造方法は、これらの各成分を所定量配合することにより、配合方法は特に制限がなく、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー、スーパーミキサー、パンバリーミキサー、ニーダー、ロール、単軸押出し機、二軸押出し機等の方法がある。本発明組成物には本発明の目的を損なわない範囲で他の添加剤、例えば、塩素系化合物、臭素系化合物、可塑剤、滑剤、安定剤、紫外線吸収剤、充填剤、着色剤、補強剤等を添加することができる。

【0025】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を説明する。なお、以下の実施例および比較例において、種々の難燃化されたスチレン系樹脂の諸性質を下記の方法により測定し評価した。

(1) アイゾット衝撃強度: ASTM-D2561により、23℃でノッチ付き試験片を用いて測定した。

(2) ピカット軟化点: ASTM-D1526により測定した。

(3) 流動性: メルトフローレイトはASTM-D1238により測定した。

(4) 燃焼性: 米国アンダーライターズ・ラボラトリー・インコーポレーション(Underwriter Laboratories Inc., U. S. A)より出版された「UL94安全規格: 機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験」の7~10項目に記載の94V-2、94V-1、94V-0(以下「V-2」、「V-1」、「V-0」と略する。)の基準によった。

【0026】

【実施例1~8】スチレン系樹脂100重量部に対して、ハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体として臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂(商品名 EC14 分子量1400 大日本インキ化学工業(株)製)と、ポリハロゲン化ジフェニルアルカンとして臭素化ジフェニルエタン(商品名 Saytex 8010 アルバマール社製)と、三酸化アンチモンおよびポリテトラフルオロエチレン(商品名 F104 ダイキン工業(株)製)とを表1に示した割合で所定量混合し、2軸押出し機で熔融混練(シリンダー設定温度200℃)後、射出成形(シリンダー温度200℃、金型温度60℃)して成形片を作成した。この試験片を用いて、それぞれアイゾット衝撃強度、ピカット軟化点、流動性、耐光性、燃焼性を測定した。その結果を表1に示す。但し、表に示した配合割合の単位は重量部である。アイゾット衝撃強度、ピカット軟化点、メルトフローレートとも樹脂として満足な値を示し、かつ燃焼性も目的のV-

0にランクされる難燃性を有しており、トータル的にバランスのよいものとなっている。

【0027】

【比較例1および2】ハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体単独またはポリハロゲン化ジフェニルアルカン単独で用い、ポリテトラフルオロエチレンを用いていないこと以外は、実施例と同様の手順で試験片を作成して物性を測定した結果を表2に示した。ハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体単独の場合は衝撃強度が低下し、ポリハロゲン化ジフェニルアルカン単独の場合は流動性が低下するなど、ハロゲン含有芳香族ジオールのエーテル誘導体単独またはポリハロゲン化ジフェニルアルカン単独で難燃性をクリアさせると、物性バランスが偏ったものになる。

【0028】

【比較例3および4】ポリテトラフルオロエチレンを用いていないこと以外は、実施例と同様の手順により物性を測定し表2に示した。目的とするV-0にランクされ*

*る難燃性を有するまでポリハロゲン化ジフェニルアルカンの添加量を増加させると、目的とするアイゾット衝撃強度、流動性が得られない。

【0029】

【比較例5〜8】実施例と同様の手順により物性を測定し表2に示した。ポリテトラフルオロエチレンの添加量が少ないと目的とするV-0にランクされる難燃性を有しない。また、ポリテトラフルオロエチレンの添加量が多い場合、炎が消えた後のグローイングが規定時間内におさまらず、UL94の定義では、V-0にランクされない。また、臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂と臭素化ジフェニルエタンの総量が12部よりも少ないとポリテトラフルオロエチレンを適量添加してもV-0にランクされる難燃性を有することができない。しかし、総量が21部よりも多いと樹脂としての物性を保つことができない。

【0030】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
(A)スチレン系樹脂	100	100	100	100	100	100
(B)臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂	2	8	14	18	8	8
(C)臭素化ジフェニルエタン	10	9	4	3	9	9
(B) + (C)	12	17	18	21	17	17
(D)三酸化アンチモン	5	5	5	5	5	5
(E)ポリテトラフルオロエチレン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01	0.5
アイゾット衝撃強度 (Kgc/cm)	10	7	7	6	7	7
ピカット軟化点 (°C)	103	100	97	96	100	100
メルトフローレイト (g/10min)	8	10	12	13	10	10
難燃性 (1/8インチ)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
グローイング	○	○	○	○	○	○

【0031】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
(A) スチレン系樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂	28		8	8	8	8	2	18
(C) 臭素化ジフェニルエタン		17	9	12	9	9	9	4
(B) + (C)	28	17	17	20	17	17	11	22
(D) 三酸化アンチモン	5	5	5	5	5	5	5	5
(E) ポリテトラフルオロエチレン					0.005	1	0.05	0.05
アイソット衝撃強度 (Kgr/cm)	5	8	7	8	7	7	10	5
ビカッ軟化点 (°C)	95	103	100	100	100	100	103	98
メルトフローレイト (g/10min)	16	4	10	8	10	9	8	13
燃焼性 (1/8インチ)	V-0	V-0	V-2	V-0	V-2	OUT	V-2	V-0
グロージング	○	○	○	○	○	×	○	○

【0032】

【発明の効果】優れた難燃性を有すると同時に、耐熱性、耐衝撃性、流動性のバランスに優れたものである。

従って、本発明の樹脂組成物は、特に難燃性を要求される分野、具体的には家電製品、事務機械、情報機器のハウジング等に有効な利用が期待される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁸
C08L 27:18)

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所